

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 平4-57859

⑧ Int. Cl.³

C 09 D 11/00
B 41 M 5/00
C 09 D 11/02

11/10

識別記号

P S Z
P T F E
P T G A
P T H B
P T S C

庁内整理番号

6917-4J
8305-2H
6917-4J
6917-4J
6917-4J
6917-4J

⑨ 公開 平成4年(1992)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全14頁)

⑩ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑪ 特 願 平2-168391

⑫ 出 願 平2(1990)6月28日

⑬ 発 明 者 齊 藤 恵 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑭ 発 明 者 宮 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑮ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑯ 代 理 人 弁理士 吉田 勝彦

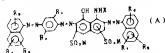
印刷 赤田 昭

1. 発明の名称

インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含む、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク。



(上記一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム及び有機アンモニウムのうちのいずれかの陽イオンを示し、R₁及びR₂はメチル基、メトキシ基、エトキシ基及びアセチルアミノ基より

選ばれた置換基を示し、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈は水素原子、水酸基、スルホニル基、メトキシ基及びエトキシ基より選ばれた置換基を示し、Xは水素原子、アセチル基、ベンジル基、-SO₂C₆H₄、

-SO₂C₆H₄CH₂、又は を示し、R₉及びR₁₀は

水素原子又はC₆H₄OHを示し、該スルホン酸基はMと同一の陽イオンの塩である。)

(2) 染料の含有量が0.5～2.0重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(3) 脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項1に記載のインク。

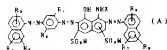
(4) 脂肪族一価アルコールの含有量が3～15重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(5) 多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量が0～50重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(6) インクに熱エネルギーを付与して微細孔が

特開平4-57859 (2)

ら溶媒としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクがカーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるものであって、下記一般式(A)で表わされる組成を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。



(上図一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム及び有機アンモニウムのうちのいずれかの陽イオンを示し、R₁及びR₂はメチル基、メトキシ基、エトキシ基及びアセチルアミノ基より選ばれた置換基を示し、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈は水素原子、水酸基、スルホン酸基、メトキシ基及びエトキシ基より選ばれた置換基を示し、Xは水素原子、アセチル基、ベン

る請求項6に記載のインクジェット記録方法。

3 基礎の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

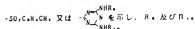
ふ発明とはわがインクジェットプリンターに
通したインクに驚し、更に詳しくは、記録ヘッド
のオリフィスから熱エネルギーの作用によってイン
クを飛散させて記録を行なうインクジェット記
録方法に関する。

(読者の注意)

インクジェット記録方法は、記録時の騒音の発生が少なく、又、カラー化対応が容易で、更に、蒸気噴ヘッドを使用することにより、高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方法では、インクとして各種の水溶性染料を水又は水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣る為、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

ゾイル基、 $-SO_2C_6H_5$



は水素原子又はC,H,Oを示し、該スルホン酸基はMと同一の種類イオンの塩である。）

(7) 記録方法がオンデマンドタイプの記録方法である請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(8) 染料の含有量が0.5〜2.0重量%の範囲にある請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(9) 脂肪酸一価アルコールがエチルアルコールである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(10) 脂肪族一価アルコールの含有量が3～15重量%の範囲にある請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(11) 多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルの含有量が10～50重量%の範囲にあ

又、染料が水性である為に、記録画像の耐久性が問題となる場合が多い。即ち、記録画像に雨、汗、服の飲食用の水がかかったりした場合、記録画像が濃んだり、消失することがある。

一方、ボールペン等の染料を用いた文房具においても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水性の問題を解決する為、種々の文房具用水性顔料インクの調査がなされている。水性顔料インク実用化の為、分散安定性、ペン先でのインクの固着防止、ボールペンのボールの摩耗防止が検討されている。

例えば、特開昭61-246277(1号公報)には、水溶性樹脂として親水性付加重性アクリル酸エステルとスチレン及び/又はスチレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩もしくは金属塩を使用することにより、分散安定性及び耐乾燥性を改良した筆記用具インク組成物が開示され、特開昭62-77774(4号公報)には、ポリシロキサンを使用することにより、吐出量を増大させた筆記用、インク切れ現象の軽減に

特開平4-57859 (3)

ないボールペン用水性顔料インクが開示されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、従来のカーボンブラックを使用した顔料インクをインクジェット記録に使用した場合、印字物の堅牢性は染料インクを用いたものに比べ格段に改悪されることは前述した通りであるが、その後の研究によりインクジェット記録の特徴の一つである印字物の濃度が染料インクを用いて印字したものより劣るという欠点が生じた。

又、印字濃度を上げる為には顔料濃度を高くすることが考えられるが、高濃度の顔料インクをインクジェットプリンターに使用した場合、吐出安定性に悪い影響を起すという欠点があった。

又、顔料インクという発色系をインクジェット記録に使用する場合、長時間の放置によるヘッド先端での固着防止は重要な技術課題であり、インクの組成は、信頼性ある顔料インクを設計すると

で重要なポイントである。

更に、従来の顔料インクの中には、比較的長時間での吐出性に優れたものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間に渡って連続駆動を行った場合には吐出が不安定になり、ついには吐出しなくなるという問題が生じている。

そこで、本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解消し、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行なうことが出来るインク及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

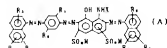
更に本発明の目的は、記録画像の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性、耐マーカー性に優れ、しかも記録画像の濃度が高いインクを提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、希

解している水溶性樹脂の量が2質量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク、及び上記インクに熱エネルギーを付与して樹脂孔から溶液としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法である。



(上記一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム及び有機アンモニウムのうちのいずれかの陽イオンを示し、R₁及びR₂はメチル基、メトキシ基、エトキシ基及びアセチルアミノ基より選ばれた置換基を示し、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈は水素原子、水酸基、スルホン基、メトキシ基及びエトキシ基より選ばれた置換基を示し、Xは水素原子、アセチル基、ベンジル基、-SO₂C₆H₄、



は水素原子又はC₆H₄OHを示し、該スルホン基はMと同一の陽イオンの塩である。)

(作用)

本発明のインクは、熱エネルギーを用いたインクジェットプリンターにとりわけ適した諸性質を有している。

熱エネルギーを用いたインクジェット記録方法は、薄層の発熱抵抗体上でのインクの薄液膜による発熱現象を吐出エネルギー発生源として利用しており、染料を用いたインクによって実用化されている。

この方式では、1個当り3μsec〜12μsecという極めて短い時間ではあるが、薄層の発熱抵抗体上のインク層は最高到達速度で200℃〜300℃で或はそれ以上の温度になると想定されている。その為、インクの熱安定性は吐出安定性を付与する為極めて重要な要素である。

本発明者は、熱エネルギーを利用したインクジェット記録に、文房具用に提案されている様な顔料インクをそのまま使用すると吐出に難しい障害を起す原因を調査した結果、いくつかの要因を見出した。

一つはこうした文房具用インクにバリスを印加すると、その熱的作用により濡潤の発熱抵抗体に堆積物が出来、インクの発泡が不完全になる為に出口の乱れや不吐出が発生することである。

要には、濡潤抵抗体上に堆積物が発生していなくても発泡が不完全で液滴の吐出が印加バリスに匹敵出来ないで不吐出が発生する場合である。

つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させる為には、インクが濡潤の発熱抵抗体上で所望の体積で発泡し、更に、所望の時間で発泡・消泡を繰り返すことが出来る性能を有していなければならない。

しかしながら、従来の文房具用インクではこれらの性能を満足していない為、インクジェット記録装置に充てしめられると上記の様な種々

の不都合なことが起こる。

そこで本発明者は水性顔料インクで熱的に安定で、しかも最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、インクに含まれる顔料に未吸着の水溶性樹脂の量を2重量%以下、より好ましくは1重量%以下とし、水溶性有機溶剤として多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを併用することにより、濡潤の発熱抵抗体上においてインクがどの様な駆動条件でも正確に発泡し、更に長期に渡っても発熱抵抗体上に堆積物を発生しないことを見出した。

更に、安定吐出を維持しながら記録画像の濃度を高くする為には、前記した特定の染料が適していることを見出し本発明を完成したのである。

尚、本発明でいう溶解している水溶性樹脂とは、インク中で顔料に吸着していない液相中に溶解した状態の樹脂を指す。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳

細に説明する。

本発明で用いられるカーボンブラックは、市販品として入手出来るものの他に、カーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したもの、グラフトカーボン等も使用可能である。

カーボンブラックの含有量は、顔料により異なるが、インク全重量に対して3〜20重量%、好ましくは3〜12重量%の範囲で用いられる。

分散剤としては顔料分散に用いられる水溶性樹脂が使用出来る。かかる水溶性樹脂としては好ましくは、濃度が50〜300、より好ましくは70〜250の樹脂を使用する。

顔料と水溶性樹脂との結合は静水結合であるが、樹脂の濃度が大きい(つまり親水性が優れる)と樹脂が顔料表面に期待通りに吸着され得ず、顔料溶液中の未吸着樹脂成分が多くなってしまふ。一方、樹脂の濃度が小さい(つまり親水性が低い)と樹脂が水に溶解しなくなる。

尚、本発明でいう樹脂の濃度とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表される。

具体的に使用可能な樹脂は、アミン或は塩基を溶解させた水溶液に可溶であるものならどんなものでも使用可能で、リブニスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、ステレン-アクリル酸共重合体、ステレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、ステレン-マレイニル共重合体、ステレン-マレイニル-アクリル酸アルキルエステル共重合体、ステレン-メタクリル共重合体、ステレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、ステレン-マレイニル酸-ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイニル共重合体、取は、これらの他、メナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子等が挙げられる。

これらの水溶性樹脂の含有量は、用いる顔料と水溶性樹脂の種類によっても異なるが、インク中で顔料に吸着していない水溶性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下にする量であ

特開平4-57859 (5)

ばよく、染料と水溶性樹脂との比率が重量比で3:2〜10:1、好ましくは3:1〜10:1、より好ましくは10:3〜10:1になる量が好ましい。

本発明で用いる多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-6-ヘキサトリオール、テトラグリコール、ヘキサレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2〜6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

これらの多価アルコール及び/又はそのアルキ

ルエーテルの含有量は10〜50重量%、より好ましくは20〜40重量%の範囲であり、含有量が10重量%未満ではノズル先端での目詰まりを防止するのに十分ではなく、50重量%を超えると、印字物の印字品位が低下する。

脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1〜4のアルキルアルコール類が挙げられる。

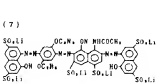
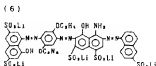
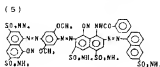
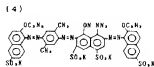
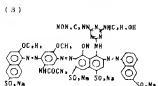
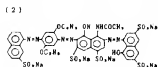
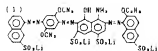
この中でもエチルアルコールはインクの吐出安定性を大幅に向上させるので、とりわけ好ましいものである。

脂肪族一価アルコールの含有量は3〜15重量%、好ましくは3〜10重量%の範囲であり、含有量が3重量%未満ではプリンターの駆動条件の変化に対して常に安定した吐出を得ることは出来ず、15重量%を超えると印字物の印字品位が低

なわれる傾向にある。

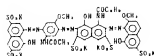
水の含有量は10〜60重量%、より好ましくは10〜50重量%の範囲である。

本発明で用いる一般式(A)で表わされる染料は、発色性の良好な染料であり、好ましい具体例を以下に示す。

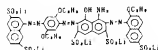


特開平4-57859 (B)

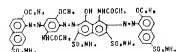
(8)



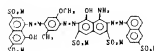
(9)



(10)

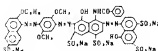


(11)

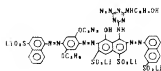


(M=NH, C, H, OH)

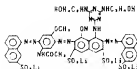
(12)



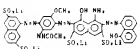
(13)



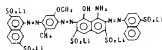
(14)



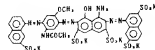
(15)



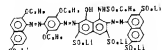
(16)



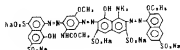
(17)



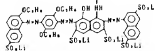
(18)



(19)



(20)



以上の各染料は公知のアゾ染料の合成に準じて製造することが出来る。例として下記 (1) 及び (2) の染料の合成例を挙げる。

(1)

1-アミノ-2-エトキシナフタレン-6-スルホン酸を常法によりジアゾ化し、K鹽とpH 4〜5でカップリングさせる。1-ナフチルアミン-7-スルホン酸を常法によりジアゾ化しジメトキシアニリンとカップリングさせ、更に亜硫酸ソーダでジアゾ化する。このジアゾ化液を上記反応液に加え、pH 8〜9及び温度5〜10℃で4時間攪拌する。電化リチウムを加えて染料を塩析し、同時に染料のカンタレーオンをリチウムイオンにする。国外通商振興 (ザルトリウス社製)

を用いて脱脂精製して前記(1)の染料を得た。
(11)

1-ナフチルアミン-6-スルホン酸を蒸法によりシアノ化し、H酸とpH4〜5でカップリングさせる。別に甘酸を蒸法によりシアノ化し、5-メチル-2-アニシジンとカップリングさせ、生成物を更にシアノ化する。このシアノ化物を上記反応液に加え、氷浴下pH8〜9で3時間攪拌する。食塩を加えて染料を塩析し、固形濾過装置(ザルトリクス社製)を用いて乾燥精製する。陽離性イオン交換樹脂を用いて染料分子中のスルホン基を遊離型に変え、モノエタノールアミンで中和して前記(11)の染料を得た。

尚、上記の製造方法において、各化合物中のSO₃H量は条件によってアルカリ金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩であり得る。

一般式(A)の化合物のインク中の含有量は、0.5〜2.0重量%が好ましく、0.5重量%未満では発色剤としての効果はなく、2.0重量%を超えると印字物の堅牢性、とりわけ耐水性、

る。

その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01〜5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は35dyne/cm以上になる様に界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明の様な記録液においてはノズル先端の濡れによる印字よれ(記録紙までのインク滴の離脱点のずれ)等好ましくない弊害を引き起こしてしまうからである。

又、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や塩酸が挙げられる。

本発明のインクの作成方法としては、始めに、分散剤、アミン又は塩基、水を少なくとも含有する水溶液に染料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて適心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、こ

の光性の低下を招く。

本発明のインクを構成する主要成分は以上の通りであるが、その他必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防腐剤等を使用してもよい。

使用可能な水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

界面活性剤としては、脂肪族塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪族硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン硫酸塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用出来

の分散液に上記で挙げた様々な成分を含み染料を完全に溶解した溶液を加え、攪拌しインクとする。

とりわけ未溶解樹脂量を2重量%以下にする為には、作成方法において、樹脂、アミン又は塩基及び水を含む水溶液を60分以上、30分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミン又は塩基の量は、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン又は塩基量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミン又は塩基の量は以下の式によって求められる。

アミン又は塩基の量(g) =

$$\frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{樹脂又は塩基の分子重} \times \text{樹脂量(g)}}{56000}$$

更に染料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことも必要である。

このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するも

特開平4-57859 (8)

のである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

又、分散液に添加される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤が好ましい。

一方、本発明に使用する分散媒は、一般に使用される分散媒なら、如何なるものでもよいが、例えば、ポルミル、ローミル、サンドミル等が挙げられる。

その中でも、高粘度ワンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピースミル、アシアターミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商標名）等が挙げられる。

本発明において、所要の粘度分率を有する顔料を得る方法としては、分散媒の粉砕メディアのサ

イズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、又、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉砕後フィルターや遠心分離機等で分散する等の手段が用いられる。又は、それらの組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る未燃着炭素量を測定する方法としては、超音波機等を用いて顔料分と顔料に吸着された炭素分を沈降させ、この上澄み液に含有される懸存炭素量をT O C (Total Organic Carbon、全有機炭素計)や、重量法（上澄みを蒸発乾固させ、炭素量を測定する方法）等が好適に用いられる。

本発明のインクは、熱エネルギーの作用により溶液を吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用出来ることはいうまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な装置としては、記録ヘッドの案内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、加熱エネル

ギーにより溶液を発生させる装置が挙げられる。

その主要部であるヘッド構成例を第1～n図、

第1～b図及び第2図に示す。

ヘッド1 3はインクを通す溝1 4を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、加熱記録に用いられる発熱ヘッド1 5（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを積層して導かれる。発熱ヘッド1 5は酸化シリコン等で形成される保護層1 6、アルミニウム電極1 7-1、1 7-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層1 8、蓄熱層1 9、アルミナ等の放熱性の高い基板2 0より成っている。

インク2 1は吐出オリフィス（微細孔）2 2まで来てあり、圧力Pによりメニスカス2 3を形成している。

今、電極1 7-1、1 7-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド1 5の内で示される領域が急激に発熱し、そこに接しているインク2 1に気泡が発生し、その圧力でメニスカス2 3が突出し、インク2 1が吐出し、オリフィス2 2より記録小

滴2 4となり、第2図は第1～n図に示すヘッドを、数枚重ねたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝2 6を有するガラス板2 7と、第1～n図に説明したものと同様な発熱ヘッド2 8を密着して製作されている。

尚、第1～n図は、インク流路に付ったヘッド1 3の断面図であり、第1～b図は第1～n図のA-A線での切断面である。

第3図に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。

第3図において、6 1はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード6 1は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。6 2はキャップであり、ブレード6 1に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出

特開平4-57859 (9)

口面と当接し、キャッピングを行う構成を導入する。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出口保護部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を保護して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と滑動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

51は被記録材を挿入する際の給紙部、52は

不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が遂行するにつれて紙送りローラ53を駆動した給紙部へ移動される。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了時でホームポジションに戻る際、ヘッド保護部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動

は、記録終了時や吐出回線終了後だけでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク筒であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク筒40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させた

インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内腔を大気と連通させるための大気導通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に對し着目区になっている。

〔実施例〕

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は何とあるのは特に断りにない限り重量基準である。

実施例1

（原料分數率の例）

ステレン-マレイン酸-メタクリル酸-メチル共重合体（割合155、平均分子量13000）

モノエタノールアミン

特開平4-57859 (10)

イオン交換水 6.3部
エチレングリコール 5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック(MC-F-8H、三菱化成製)2.0部、エタノール5部を加え、30分間ブレンドを行った後、下記の条件で分散処理を行った。
分散機：パールミル(アシザワ製)
粉砕メディア：ガラスビーズ(0.8-1.2mm径)
粉砕メディアの充填率：50%(体積)
吐出速度：100m/s/min
更に速心分散処理(12000rpm、15分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。
(インクの前液)

4部
アミノメチルプロパノール 2部
イオン交換水 6.5部
エチレングリコール 5部
ニコールH-L-REX(日光ケミカル製) 0.5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック(MA-100、三菱化成製)1.6部、エタノール7部を加え、30分間ブレンドを行った後、下記の条件で分散処理を行った。
分散機：サントグラインダー(五才産業研削製)
粉砕メディア：ジルコニウムビーズ(1mm径)
粉砕メディアの充填率：50%(体積)
粉砕時間：5時間
更に速心分散処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とし

上記分散液 4.0部
具体例(2)の染料 1.5部
グリセリン 5部
エチレングリコール 3部
エタノール 5部
ジエチレングリコール 1.0部
イオン交換水 3.5部
上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

実施例2
実施例1の組成で具体例(2)の染料を具体例(6)の染料に代えて実施例1の条件で分散及び速心分散を行い、黒色の本発明のインクを得た。

実施例3
(染料分散液の調製)
α-メチルスチレン-スチレン-アクリル酸共重合体(数値195、平均分子量17000)

た。
(インクの前液)
上記分散液 5.0部
具体例(4)の染料 1.5部
グリセリン 5部
ジエチレングリコール 7.5部
エタノール 1.5部
ポリエチレングリコール(PEG300) 5部
イオン交換水 2.9部
上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

実施例4
(染料分散液の調製)
スチレン-マレイン酸-メタクリル酸共重合体(数値165、平均分子量8200)
7部
モノエタノールアミン 3部
イオン交換水 6.0部

特開平4-57859 (11)

エチレングリコール 5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶
解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を
予め作成しており、希釈して所望の樹脂濃度を
調整してもよい。この溶液にカーボンブラック
(MCF-88、三菱化成製) 20部、エタ
ノール5部を加え、30分間ブレンドを行った。
分數液：サンドグライNDER (五十嵐機械製)
粉砕メディア：ジルコニウムビーズ (2mm
径)
粉砕メディアの充填率：40% (体積)
粉砕時間：3時間
更に遠心分離処理 (12000rpm、20
分) を行い、粗大粒子を除去して分數液とし
た。
(インクの作成)

解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を
予め作成しており、希釈して所望の樹脂濃度を
調整してもよい。この溶液にカーボンブラック
(MCF-88、三菱化成製) 20部、エタ
ノール5部を加え、30分間ブレンドを行った。
分數液：サンドグライNDER (五十嵐機械製)
粉砕メディア：ガラスビーズ (1mm径)
粉砕メディアの充填率：50% (体積)
粉砕時間：3時間
更に遠心分離処理 (12000rpm、20
分) を行い、粗大粒子を除去して分數液とし
た。
(インクの作成)

上記分數液 50部
具体例 (1) の染料 1、5部
ジエチレングリコール 12、5部
エタノール 1、5部

上記分數液 40部
具体例 (2) の染料 1、5部
ジエチレングリコール 12、5部
エタノール 1、5部
ポリエチレングリコール (PEG300) 5部
イオン交換水 39、5部
上記成分のうち、分數液を除く成分を混合し、
攪拌する。染料が完全に溶解した後、分數液を所
定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインク
を得た。

実施例5
(染料分數液の調製)
スチレン-アクリル酸-メタクリル酸メチル共
重合体 (数値180、平均分子量10000)
8部
モノエタノールアミン 2部
イオン交換水 64部
エチレングリコール 5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶

ポリエチレングリコール (PEG300) 5部
イオン交換水 29、5部
上記成分のうち、分數液を除く成分を混合し、
攪拌する。染料が完全に溶解した後、分數液を所
定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインク
を得た。

実施例6
(染料分數液の調製)
スチレン-アクリル酸-メタクリル酸ブチル共
重合体 (数値179、平均分子量18000)
2部
モノエタノールアミン 2部
イオン交換水 70部
エチレングリコール 5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶

解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を
予め作成しており、希釈して所望の樹脂濃度を
調整してもよい。この溶液にカーボンブラック

特開平4-57859 (12)

(MCF-8B、三酸化砒素製) 16軒、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

給粉メディア：ジルコニウムビーズ（1mm径）

給粉メディアの充填率：50%（体積）

給粉時間：5時間

更に遠心分離処理（12000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	30部
真味糖（3）の粉料	1、5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	7、5部
イソブチルアルコール	1、5部
ポリエチレングリコール（PEG300）	5部
イオン交換水	29、5部

いて下記に検討を行った。その結果を下記表1表に示す。

T、印刷物の堅牢性

（耐光性）

上記インクを用いて作成した印字サンプルをキセノンフェードメーター（ブラックパネル63で、強度75%）に100時間曝露し、処理前後の色度の変化（色差；処理前後のCIE L*a*b値色差による色度の変化の色座標値での距離）を測定する。

（耐水性）

印字サンプルを水道水に5分間浸し、処理前後の印字物の光学濃度の変化を測定する。

（耐マーキング性）

印字サンプルの上を市販のマーキングペン（蛍光ペン）を用いてなぞり、印字物の汚染度合いを評価する。

○：印刷面において墨引き等の汚れが全くない。

×：印刷面において墨引きがひどく、印字物の

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量追加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

比較例1

上記実施例1の組成において染料を除外し、更にカーボンブラックの濃度を12部とし分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

比較例2

上記実施例2の組成において染料をダイレクトブラック15に変更し分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

比較例3

上記実施例1の組成においてエタノールを除外して分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

上記実施例及び比較例のインクを次々用いて、熱エネルギーを付与してインクを吐出させるオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置（キヤノン社製、キャノワードロー50）を用

両塗がひどい。

T、印刷物の光学濃度

印字物をマクベス濃度計（RD918）を用いて測定。

T、印刷機一時停止後の再プリント時の目詰り

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して英数字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で10分間放置した後、再び英数字を印字して文字のカスレ、欠け等の不良箇所の有無により判定した（20±5%、50±10%RHの条件にて放置）。

○：1文字目から不良箇所なし。

△：1文字目の一部がカスレ又は欠け。

×：1文字目が全く印字出来ない。

T、印刷機一時停止後の再プリント時の目詰り回復性

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して英数字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で7日間放置した後、ノ

特開平4-57859 (13)

メル目詰りの回復操作を行い、文字のカスレ、欠け等のない正常な印字が可能となる迄の回復操作回数を判定した(60℃、10±5%RHの条件にて装置)。

○：1乃至5回の回復操作で正常な印字が可能。

△：6乃至9回の回復操作で正常な印字が可能。

×：11回以上の回復操作で正常な印字が可能。

T₁：吐出安定性

5℃及び40℃において連続吐出を行い、不吐出の発生する時間を測定した。

T₂：満られたインクを超高導熱導心臓(ベックマン社製)で5500rpm、5時間遠心処理し、原料分と原料に吸着している樹脂分を分離させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥機にて(60℃、24時間)乾燥固化する。この樹脂量の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂濃度とする。

評価結果を下記第1表に示した。表中の群係について、T₁の耐光性については、矢々の色差の結果を、耐水性については処理前後の印字物の濃度から計算した色変換率を、T₂においては印字物の反射濃度を記載した。

(以下空白)

第1表

	T ₁			T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
	耐光性	耐水性	耐カーカス性					
実施例1	1.4	97%	○	1.33	○	○	25時間以上 50時間以上	0.4
実施例2	1.3	98%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.4
実施例3	1.6	95%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.2
実施例4	1.4	95%	○	1.33	○	○	25時間以上 50時間以上	0.3
実施例5	1.6	93%	○	1.31	○	○	25時間以上 50時間以上	0.1
実施例6	1.4	95%	○	1.31	○	○	25時間以上 50時間以上	0.3
比較例1	0.3	100%	○	1.15	○	○	25時間以上 50時間以上	0.1
比較例2	0.5	100%	○	1.15	○	△	8時間 30時間	0.2
比較例3	1.4	95%	○	1.28	○	○	安定吐出せず 安定吐出せず	0.3

(印字に使用した紙：ゼロックス4024紙、T₁：上層5℃、下層40℃)

(発明の効果)

以上説明した様に本発明のインクは、インクジェットプリンターに適用したときに、長時間放置してもヘッド先端におけるインクの固化を生じることがなく、印字物の堅牢性に優れることは勿論のこと、印字物の濃度が高く、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、信頼性にも優れるという効果を奏する。

4 図面の簡単な説明

第1～5図、第1～5図はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。

- 61: フォーミング材料
- 62: キャップ
- 63: インク吸収体
- 64: 吐出回復部
- 65: 記録ヘッド
- 66: キャリッジ

特許出願人 キヤノン株式会社
代理人 弁護士 吉田 晴 彦

特許
出願
代理人

図1-a

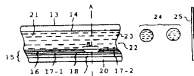


図1-b

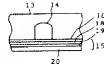


図2

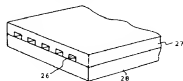


図4

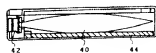
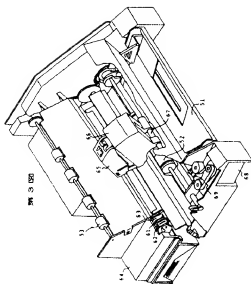
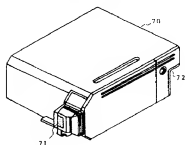


図5



S3 1 FN= 4057859"
?t 3/5/1

3/5/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008984226 **Image available**
WPI Acc No: 1992-111495/199214
XRAM Acc No: C92-052074
XRPX Acc No: N92-083334

Ink for jet recording method - contg. carbon@ black, water soluble resin, polyol and/or its alkylether, aliphatic alcohol, water and triazo dye

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 4057859 A 19920225 JP 90168391 A 19900628 199214 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90168391 A 19900628

Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 4057859 A 14

Abstract (Basic): JP 4057859 A

The ink comprises carbonblack, a water soluble resin, a polyhydric alcohol and/or its alkylether, an aliphatic monohydric alcohol and water (amt. of water soluble polymer dissolved is up to 2 wt. %) and a dye (A). M = alkali metal, anion of ammonium, organic ammonium, R1, R2 = methyl, methoxy, ethoxy, acetyl amino, R3, R4, R5, R6, R7, R8 = H, OH, sulphonic acid, methoxy, ethoxy, X = H, acetyl benx benzoyl, -SO2C6H5, -SO2C6H4CH3, (II), R9, R10 = H, -C2H4OH, The sulphonic acid gp. is a salt of the same anion as M.

The content of the dye is 0.5-2.0 wt. %. The aliphatic monohydric alcohol is ethylalcohol. The content of the aliphatic monohydric alcohol is 3-15 wt. %. The content of the polyhydric alcohol and/or its alkylether is 10-50 wt. %.

USE/ADVANTAGE - The ink does not solidify after leaving for a long time, with durable and high concn., the printed matter, stable jetting even under fluctuating driving conditions.

Dwg.0/5

Title Terms: INK; JET; RECORD; METHOD; CONTAIN; CARBON; BLACK; WATER; SOLUBLE; RESIN; POLY; OL; ALKYL; ETHER; ALIPHATIC; ALCOHOL; WATER; DYE
Derwent Class: A97; E21; G02; P75
International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C09D-011/00
File Segment: CPI; EngPI